ÜBER THIODERIVATE DER KETONE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

NATURWISSENSCHAFTL.-MATH. FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

ACAD. LUDWIGSBAT. BIBL.

VON

FRITZ HAAS

AUS

HASLACH I. K. (BADEN).

Druck- und Verlags-Gesellschaft vorm. Dölter, Emmendingen
1911.

Dekan:
Geh. Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzylidenaceton haben Fromm und Höller[1]) einen Stoff vom F. P. 132,5° erhalten, dem die Zusammensetzung C_{20} H_{20} S_2 zukommen sollte und der den Namen Duplobenzylidenthioaceton erhalten hat. Dieser Stoff besass basische Eigenschaften, denn er addierte merkwürdig leicht organische Säuren unter Bildung wohlcharakterisierter Salze.

Gleichzeitig mit Fromm und Höller hat im Göttinger chemischen Laboratorium, auf Veranlassung von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Wallach, Herr Mallison (nach gütiger Privatmitteilung) diesen Stoff dargestellt und etwas andere Analysenwerte dafür erhalten.

Zur Aufkärung dieser Differenzen veranlasste mich Herr Prof. Dr. Fromm, die Untersuchungen über den Stoff wieder aufzunehmen.

Darstellung des Benzalacetons.

Das zu den Versuchen benützte Benzalaceton wurde nach dem von Vorländer[2]) angegebenen Verfahren dargestellt, nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetons zur Reinigung dann aber nicht, wie angegeben, im Vacuum destilliert, sondern mit Wasserdampf übergetrieben. Dieses Verfahren hat sich als weit bequemer und besser zum Ziele führend erwiesen.

---

[1]) B. 40. 2982.

[2]) A. 294, 275.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0107

I. Das sog. Duplobenzylidenthioaceton

(Duplobenzylidendithioacetonamin).

In erster Linie wurde zur Erklärung der abweichenden Analysenwerte an Hydratbildung gedacht. Um diese auszuschliessen, wurde das nach dem von Fromm und Höller angegebenen Darstellungsverfahren erhaltene Rohprodukt in wenig kaltem Chloroform gelöst und durch Zusatz von Alkohol ausgefällt. Durch sehr häufige Wiederholung dieses Verfahrens gelingt es, den Schmelzpunkt des Rohproduktes (125°—130°) auf 149° — 150° zu bringen, also erheblich höher als sowohl von Fromm und Höller, wie von Wallach und Mallison angegeben. Es ist allerdings nur ein geringer Prozentsatz des verwandten Materiales, der diesen höchsten Schmelzpunkt erreicht, der grösste Teil bleibt in den Mutterlaugen gelöst, aus welchen durch Eindampfen im Vacuum sich Fraktionen der verschiedensten, zwischen den angegebenen liegenden Schmelzpunkte gewinnen lassen. Die für verschiedene Fraktionen von verschiedenen Schmelzpunkten erhaltenen Analysenwerte stimmen indessen alle mit den von Wallach angegebenen Werten (im Mittel 70,6 % C.) überein, während die von Fromm und Höller angegebene Analyse, die der Formel für das sog. Duplobenzylidenthioaceton zugrunde liegt, sich als falsch erwies. Aber auch von Wallach und Mallison ist ein für die Zusammensetzung des Stoffes sehr wichtiges Moment übersehen worden. Wie nämlich die qualitative Prüfung auf Stickstoff zeigt, enthalten sowohl das Rohprodukt, wie auch alle daraus gewonnenen höher schmelzenden Fraktionen einen zwar geringen, aber durchaus konstanten, gerade ein Atom ausmachenden Prozentsatz dieses Elementes. Diese Tatsache

ist schon in einer vorläufigen Berichtigung[1]) mitgeteilt worden. Dem Stoffe kommt darnach die Zusammensetzung C_{20} H_{23} S_2 N zu, und es wird für ihn die Bezeichnung Duplobenzylidendithioacetonamin vorgeschlagen, während der von Fromm und Höller eingeführte Name Duplobenzylidenthioaceton zu streichen ist. (Mit Ausnahme der Analyse der niederstschmelzenden Fraktion (F. P. 129°), deren Werte sich denen von Fromm und Höller nähern, stimmen die Analysen auf die berechnete Formel.)

(I. Fraktion F. P. 129°.
0,1134 g Substanz gaben 0,2958 g CO_2 u. 0,0766 g H_2O).
II. Fraktion F. P. 137°.
0,1034 g Substanz gaben 0,2670 g CO_2 u. 0,0606 g H_2O.
III. Fraktion F. P. 145°.
0,0961 g Substanz gaben 0,2462 g CO_2 u. 0,0642 g H_2O.
0,0886 g Substanz gaben 0,1224 g $BaSO_4$.
IV. Fraktion F. P. 146°.
0,0966 g Substanz gaben 0,2478 g CO_2 u. 0,0576 g H_2O.
V. Fraktion F. P. 148°.
0,1958 g Subst. gaben 7,3 ccm N bei 23° u. 741 mm Druck.

Für die Formel
C_{20} H_{23} S_2 N

Berechnet:			Gefunden:		
C_{20} = 240,00	70,32%	(71,15%)	70,43%	69,88%	69,96%
H_{23} = 23,18	6,78%	(7,56%)	6,56	7,42	6,67
S_2 = 64,12	18,79%	— —	— —	18,97	— —
N = 14,01	4,11%	— —	— —	— —	4,07%
341,31	100,00				

Die Anwesenheit von Stickstoff gibt eine ausreichende Erklärung für die ohne sie so merkwürdigen basischen Eigenschaften des Stoffes. Mit der Anwesenheit dieses Elementes fallen also auch die Schlussfolgerungen, die

[1]) B. 43, 1759.

H. von Liebig[1]) mit Hilfe der Oxoniumtheorie in Bezug auf die Struktur der Säureadditionsprodukte des Stoffes gemacht hatte. Es ist natürlich, dass auch diese Stickstoff enthalten; da aber Fromm und Höller zugleich mit der Addition der Säuren eine Anlagerung von Wasser zu konstatieren geglaubt hatten, so dass sie also für die Salze die allgemeine Formel: C_{20} H_{20} S_2 + H_2 O + Säure annahmen, ergeben sich nur geringe Differenzen bei Umrechnung auf die allgemeine Formel: C_{20} H_{23} S_2 N + Säure.

Analysen von Fromm und Höller
(ergänzt durch Stickstoffbestimmungen).

I. Salzsaures Duplobenzylidendithioacetonamin.
0,2195 g Subst. gaben 7,35 ccm N bei 24° u. 740 mm Druck.

Für die Formel:
C_{20} H_{24} S_2 N Cl

Berechnet:			Gefunden:	
C_{20} = 240,00	63,53 %	I.	62,83 %	II. 63,46 %
H_{24} = 24,18	6,40 %		7,14 %	6,37 %
S_2 = 64,12	16,97 %		16,96 %	17,00 %
N = 14,01	3,72 %		3,64 %	
Cl = 35,45	9,38 %		9,32 %	
377,76	100,00			

II. Bromwasserstoffsaures Duplobenzylidendithioacetonamin (früher Duplobenzylidenthioacetonhydrathydrobromid).

Für die Formel:
C_{20} H_{24} S_2 N Br

Berechnet:		Gefunden:
C_{20} = 240,00	56,82 %	
H_{24} = 24,18	5,74 %	
S_2 = 64,12	15,18 %	15,30 %
N = 14,01	3,32 %	
Br = 79,96	18,94 %	18,70 %
422,27	100,00	

[1]) J. pr. Ch. N. F. 76, 277.

III. Schwefelsaures Duplobenzylidendithioacetonamin. (früher Duplobenzylidenthioacetonhydratsulfat).

0,1950 g Subst. gaben 5,60 ccm N bei 24° u. 730 mm Druck.

Für die Formel:
$C_{20}\ H_{25}\ S_3\ N\ O_4$

	Berechnet:		Gefunden:	
C_{20}	= 240,00	54,62 %	54,82 %	53,82 %
				54,20 %
H_{25}	= 25,19	5,73 %	5,77 %	5,79 %
				5,56 %
S_3	= 96,18	21,89 %	21,01 %	21,00 %
N	= 14,01	3,19 %	3,07 %	
O_4	= 64,00	14,57 %	—	
	439,38	100,00		

Duplobenzylidendithioacetonaminnitrat.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das „Duplobenzylidenthioaceton" genannte Produkt haben Fromm und Höller einen in seiner Zusammensetzung von den übrigen Säureadditionsprodukten abweichenden Stoff erhalten. Die Analysen ergaben nämlich, dass dieser Stoff ein Atom Stickstoff mehr enthielt, als bei normaler Zusammensetzung ($C_{20}\ H_{20}\ S_2 + H_2\ O + H\ N\ O_3$) zu erwarten war. Fromm und Höller erklärten dies durch die Annahme, dass die Salpetersäure einen Teil des Duplobenzylidenthioacetons oxydiert, dabei selbst zu salpetriger Säure reduziert und diese in Form ihres Anhydrids addiert wird, schrieben also dem Stoff die Zusammensetzung $C_{20}\ H_{20}\ S_2 + N_2\ O_3$ (Duplobenzylidenthioacetonnitrit) zu. Da nun, wie gezeigt, schon das Ausgangsmaterial ein Atom Stickstoff enthält, kommt auch dieser Verbindung die den übrigen Säureadditionsprodukten analoge Formel $C_{20}\ H_{23}\ S_2\ N + H\ N\ O_3$ und die Bezeichnung Duplobenzylidendithioacetonaminnitrat

zu. Hiermit stehen die von Fromm und Höller angegebenen Analysenwerte im Einklang.

Für die Formel:
$C_{20}\ H_{24}\ S_2\ N_2\ O_3$

	Berechnet:			Gefunden:	
C_{20}	= 240,00	59,36 %		59,75 %	
H_{24}	= 24,18	5,98 %		5,27 %	
S_2	= 64,12	15,86 %	16,04 %	15,97 %	15,85 %
N_2	= 28,02	6,93 %	6,97 %	7,36 %	6,76 %
O_3	= 48,00	11,87 %			
	404,32	100,00			

Das sog. Duplobenzylidenthioacetonhydrat.

Bei Wiederabspaltung der Säuren haben Fromm und Höller nicht, wie zu erwarten war, das „Duplobenzylidenthioaceton" zurückerhalten, sondern das nach ihrer Annahme bei der Säureaddition mitaddierte Molekül Wasser war nicht wieder abgespalten worden, so dass sie also einen Stoff von der Zusammensetzung $C_{20}\ H_{22}\ S_2\ O$ (F. P. 152°) erhalten zu haben glaubten.

Wie nicht anders zu erwarten, enthält auch dieser Stoff Stickstoff (nach qualitativer Prüfung). Sein Schmelzpunkt erfährt keine Depression beim Vermischen mit der durch blosses Umkristallisieren des Rohproduktes gewonnenen höchstschmelzenden Fraktion; ausserdem stimmen die von Fromm und Höller für den Stoff angegebenen Analysen vollkommen auf die Formel des Duplobenzylidendithioacetonamins, mit welchem das Produkt identisch ist. Der dem Produkt gegebene Name Duplobenzylidenthioacetonhydrat ist also ebenfalls zu streichen.

Analysen von Fromm und Höller umgerechnet für die Formel:
$C_{20}\ H_{23}\ S_2\ N$

	Berechnet:		Gefunden:	
C_{20} =	240,00	70,32%	70,34%	69,87%
H_{23} =	23,18	6,78%	6,70%	6,72%
S_2 =	64,12	18,79%	18,87%	
N =	14,01	4,11%		
	341,31	100,00		

Die sog. Ammoniakadditionsprodukte des Duplobenzylidenthioacetons.

Bei der Einwirkung von Ammoniak 1) auf die Säureadditionsprodukte 2) auf das vermeintliche Duplobenzylidenthioacetonhydrat haben Fromm und Höller eine Einwirkung des Ammoniaks zu konstatieren geglaubt. Sie erhielten Produkte vom F. P. 142° und 148°, von der gleichen Zusammensetzung C_{20} H_{23} S_2 N, für die sie die Möglichkeit der Identität offen hielten. Wie oben gezeigt, kommt aber diese Zusammensetzung schon dem angewandten Ausgangsmateriale zu, sodass sie tatsächlich sowohl unter sich wie auch mit diesem identisch sind. Die vermeintliche Reaktion war nur die Gelegenheit, bei der der Stickstoffgehalt bemerkt wurde.

Die auffällige Verschiedenheit des Schmelzpunktes des Duplobenzylidendithioacetonamins bei übereinstimmenden Analysenergebnissen, die wohl mit eine Ursache davon ist, dass dieses Produkt von Fromm und Höller für drei oder vier verschiedene Stoffe angesehen wurde, erstreckt sich auch auf seine Salze. Es wurden durchweg höhere Schmelzpunkte für die Salze gefunden als von Fromm und Höller angegeben, nämlich für das salzsaure Salz 238° statt 229°, das schwefelsaure Salz 192° statt 186,5°, das salpetersaure Salz 211° statt 197°. Diese Schmelzpunktdifferenzen dürften sich vielleicht durch das Vorhandensein von Stereoisomeren erklären lassen. Doch es sind hierfür keine weiteren Anhalts-

punkte gefunden, oder gar Methoden zu ihrer Trennung ausfindig gemacht worden.

Die aus den veränderten Verhältnissen sich ergebende Konstitution des Duplobenzylidendithioacetonamins nebst einigen darauf sich beziehenden Versuchen wird erst nach Behandlung der weiteren bei der Schwefelung des Benzalacetons erhaltenen Produkte erörtert werden.

Versuch, ein schwefelfreies Ammoniakadditionsprodukt des Benzalacetons zu gewinnen.

Es war möglich, dass bei der Darstellung des Duplobenzylidendithioacetonamins als Zwischenprodukt ein schwefelfreies Ammoniakadditionsprodukt entsteht. Um dieses zu isolieren, wurde der folgende ergebnislos verlaufene Versuch unternommen.

In die alkoholische Lösung von 10 g Benzalaceton wurde unter Eiskühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Da aus einer Probe durch Ausfällen mit Wasser das stickstofffreie Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde, wurde der übrige Teil erst im Eisschrank, hernach bei Zimmertemperatur einige Tage stehen gelassen. Auch dann konnte eine Einwirkung des Ammoniaks nicht konstatiert werden.

II. Das sog. Duplobenzylidenoxythioaceton.

(Duplobenzylidenacetonmonosulfid).

Es war Fromm und Höller gelungen, jeweils nach Verwandeln des „Duplobenzylidenthioacetons" in seine Salze von diesen durch Extraktion mit Aether einen Stoff zu trennen, den sie Duplobenzylidenoxythioaceton nannten. Auch beim Kochen des Duplobenzylidenacetons mit Eisessig hatten sie ihn, wenn auch in geringer Ausbeute, neben Benzalaceton erhalten. Daraus zogen Fromm und Höller den Schluss, dass dieser Stoff durch Hydrolyse aus „Duplobenzylidenthioaceton" entstehe.

Nun wurde aber bei der Darstellung des Duplobenzylidendithioacetonamins nach dem von Fromm und Höller angegebenen Verfahren durch blosses Umkristallisieren gelegentlich neben dem Amin eine kleine Menge dieses Stoffes (identifiziert durch Schmelzpunkt 186°) erhalten. Auch entsteht er in grösserer Menge neben dem Amin bei zeitweiligem Mangel an Ammoniak bei der Darstellung. Dies machte es wahrscheinlich, dass dieser Stoff nicht, wie von Fromm und Höller angenommen, aus dem Duplobenzylidendithioacetonamin entsteht, sondern diesem beigemischt ist, wegen der ziemlich ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse aber erst beim Verwandeln des Amins in die unlöslichen Salze von diesen getrennt werden kann. Es wurden deshalb die Versuche von Fromm und Höller mit reinem Duplobenzylidendithioacetonamin wiederholt.

2 g Duplobenzylidendithioacetonamin wurden durch Verwandeln in das salzsaure Salz, Extrahieren des Salzes, Wieder-Abspalten der Säure und mehrfaches Umkristallisieren gereinigt und mit Eisessig in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht. Ausser ölig anstallendem Benzalaceton konnte aus dem Reaktionsprodukt nichts isoliert werden.

Das Resultat von Fromm und Höller erklärt sich daraus, dass der dem Ausgangsmaterial beigemengte Stoff sehr viel beständiger gegen Eisessig ist als dieses.

Eine kleine Menge des sog. Duplobenzylidenoxythioacetons wurde in Eisessiglösung am Rückflusskühler eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen und Auskristallisieren erwies sich die Substanz als vollkommen unverändert.

Auch durch Extrahieren von aus gereinigtem Duplobenzylidendithioacetonamin hergestelltem salzsaurem Salz konnte der Stoff nicht erhalten werden.

5 g Duplobenzylidendithioacetonamin wurden durch

Umwandeln in das salzsaure Salz, Extrahieren des Salzes mit Aether, Wieder-Abspalten der Säure und mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt. Dieses so gereinigte Produkt wurde wieder in das salzsaure Salz verwandelt und dieses im Soxhletapparat mehrere Stunden mit Aether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Aethers konnte in dem sehr geringen öligen Rückstand der gesuchte Stoff nicht nachgewiesen werden.

Als Hauptprodukt, nahezu vollkommen rein, wird dieser Stoff erhalten durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Benzalaceton.

Darstellung mittelst Schwefelnatrium.

20 g Benzalaceton werden in 150 ccm Alkohol gelöst und langsam mit einer kalten Lösung von 15 g Schwefelnatrium ($Na_2S + 9\ H_2O$) in 15 ccm Wasser versetzt. Nach 1—2 Stunden scheidet sich das Reaktionsprodukt ab, welches nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein ist. Ausbeute 17—20 g. Bei Anwendung von Natriumpolysulfid entsteht derselbe Stoff. Auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzalaceton im Kontakt mit kalzinierter Soda kann er erhalten werden.

3 g Benzalaceton wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und einige Gramme kalzinierte Soda dazu gegeben. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fiel nach einigen Stunden der Stoff aus, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkristallisieren den Schmelzpunkt 186° zeigte.

Die von Fromm und Höller angegebenen Analysen, die der an sich schon unwahrscheinlichen Formel — $C_{20}\ H_{20}\ SO + {}^1/_2\ H_2O$ zu Grunde liegen, haben sich dem Kohlenstoffgehalt nach als etwas zu hoch erwiesen. Dem Stoff kommt die Zusammensetzung $C_{20}\ H_{22}\ S\ O_2$ zu. Statt der früheren Bezeichnung wird für ihn der Name Duplobenzylidenacetonmonosulfid vorgeschlagen.

0,1422 g Substanz gaben 0,3854 g CO_2 u. 0,0860 g H_2O
0,1195 g Substanz gaben 0,3241 g CO_2 u. 0,0771 g H_2O
0,1196 g Substanz gaben 0,0854 g $BaSO_4$.
0,1299 g Substanz gaben 0,0889 g $BaSO_4$.

Für die Formel:
$C_{20}H_{22}SO_2$

	Berechnet:		Gefunden:	
C_{20} =	240,00	73,56 %	73,90 %	73,97 %
H_{22} =	22,17	6,79 %	6,77 %	7,22 %
S =	32,06	9,83 %	9,85 %	9,40 %
O_2 =	32,00	9,82 %		
	326,23	100,00		

Um die etwa vorhandenen Doppelbindungen nachzuweisen, wurde die Einwirkung von Brom untersucht. Es wurde zwar hierbei ein kristallisiertes Reaktionsprodukt erhalten, doch zeigt die auftretende Bromwasserstoffentwicklung, dass Brom nicht addiert wird, sondern substituierend wirkt. Dieses Resultat kann weder als Beweis für noch gegen vorhandene Doppelbindungen in Anspruch genommen werden.

Die Chloroformlösung des Duplobenzylidenacetonmonosulfids wird mit einer Lösung von Brom in wenig Chloroform versetzt, wobei Bromwasserstoff entweicht, und zuletzt gelinde erwärmt. Das beim Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene ölige Produkt wird beim Uebergiessen mit Alkohol fest und kann aus solchem umkristallisiert werden. Der Stoff kristallisiert in rhombischen Blättchen vom F. P. 164°, ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, heissem Alkohol. Auf Zusatz von Natronlauge spaltet sich sofort Brom ab.

0,1016 g Substanz gaben 0,1863 g CO_2 u. 0,0438 g H_2O.
0,1250 g Subst. ergaben 0,0965 g Ag Br u. 0,0600 g $BaSO_4$.

Für die Formel:
$C_{20}H_{20}SO_2Br_2$

	Berechnet:		Gefunden:
C_{20}	= 240,00	49,57 %	50,01 %
H_{20}	= 20,15	4,16 %	4,82 %
S	= 32,06	6,62 %	6,59 %
O_2	= 32,00	6,62 %	
Br_2	= 159,92	33,03 %	32,83 %
	484,13	100,00	

Versuch, das Duplobenzylidenacetonmonosulfid weiter zu schwefeln.

2 g Duplobenzylidenacetonmonosulfid wurden in Benzol gelöst, 20 ccm mit Ammoniak gesättigter Alkohol dazu gegeben, unter Kühlung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und einige Wochen stehen gelassen. Beim Ausfällen wurde die unveränderte Substanz zurückerhalten.

Oxydation des Duplobenzylidenacetonmonosulfids (Duplobenzylidenacetonsulfoxyd).

1. Mittelst Kaliumpermanganat.

Man löst Duplobenzylidenacetonmonosulfid in Benzol und gibt zu der Lösung unter Umschütteln nach und nach schwach angesäuerte 5 %ige Kaliumpermanganatlösung, bis die Farbe des Permanganats nicht mehr verschwindet, entfärbt dann durch Einleiten von schwefliger Säure und filtriert das in Benzol unlösliche Reaktionsprodukt ab.

2. Mittelst Wasserstoffsuperoxyd.

Man löst den Stoff in Eisessig, gibt einen kleinen Ueberschuss von 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd zu und erhitzt. Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet. Schon in der Hitze beginnen sich die Kristalle des Reaktionsproduktes auszuscheiden, das mit dem mittelst Permanganat gewonnenen identisch ist, aber auf diese Weise in grösserer Reinheit und bester Ausbeute erhalten wird.

Auch bei der Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure entsteht dasselbe Produkt. Es kristallisiert in Prismen vom F. P. 308° und ist schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln. Am besten wird es durch Umkristallisieren aus viel heissem Alkohol oder Eisessig gereinigt. Nach den Analysen kommt ihm die Zusammensetzung $C_{20}\ H_{22}\ S\ O_3$ zu, und es wird dafür der Name Duplobenzylidenacetonsulfoxyd vorgeschlagen.

a) mittelst $K\ Mn\ O_4$ gewonnenes Duplobenzylidenacetonsulfoxyd.

0,0997 g Substanz gaben 0,2583 g CO_2 u. 0,0640 g H_2O.
0,1226 g Substanz gaben 0,0807 g $Ba\ S\ O_4$.
0,0942 g Substanz gaben 0,2412 g CO_2 u. 0,0610 g H_2O.
0,0950 g Substanz gaben 0,2430 g CO_2 u. 0,0662 g H_2O.

Für die Formel:
$C_{20}\ H_{22}\ S\ O_3$

	Berechnet:			Gefunden:	
C_{20} =	240,00	70,12%	70,66%	69,83%	69,76%
H_{22} =	22,17	6,48%	7,18%	7,24%	7,80%
S =	32,06	9,37%	9,04%		
O =	48,00	14,03%			
	342,23	100,00			

b) mit H_2O_2 erhaltenes Produkt.

0,1014 g Substanz gaben 0,2619 g CO_2 u. 0,0549 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
70,12% C	70,45%
6,48% H	6,05%

Duplobenzylidenacetonsulfoxyd konnte auch durch Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung nicht weiter oxydiert werden. Auch das Duplobenzylidenacetonsulfoxyd bildet mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung ein Dibromid.

Darstellung des Duplobenzylidenacetonsulfoxyddibromides.

3 g Substanz werden ohne Lösungsmittel mit 2 ccm

Brom übergossen und geschüttelt, hierauf zur Vollendung der Reaktion mit Chloroform aufgenommen, worauf dieses wieder verdunstet wird. Das Bromid kristallisiert aus Alkohol in feinen, sich verfilzenden Nadeln vom F. P. 214°.
0,1127 g Substanz gaben 0,1975 g CO_2 u. 0,0441 g H_2O.
0,1286 g Subst. gaben 0,0974 g Ag Br u. 0,0598 g Ba SO_4

Für die Formel:
$C_{20}H_{20}SO_3Br_2$

	Berechnet:		Gefunden:
C_{20}	= 240,00	47,99 %	47,79 %
H_{20}	= 20,15	4,03 %	4,38 %
S	= 32,06	6,41 %	6,39 %
Br_2	= 159,92	31,98 %	32,23 %
O	= 48,00	9,60 %	
	500,13	100,01	

III. Duplobenzylidenacetondisulfid.

Wendet man zur Schwefelung des Benzalacetons wässeriges Ammoniumpolysulfid an, so erhält man ein drittes, schwefelhaltiges Produkt, das frei von Stickstoff ist und dem die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}S_2O_2$ zukommt. Für diesen Stoff wird der Name Duplobenzylidenacetondisulfid vorgeschlagen.

Darstellung des Duplobenzylidenacetondisulfids.

Man gibt zu der Lösung von 20 g Benzalaceton in wenigstens 300 ccm Alkohol langsam wässerige Ammoniumpolysulfidlösung, die man sich durch Auflösen von Schwefel in Schwefelammonium bereitet hat. Bei genügendem Ammoniumpolysulfidzusatz beginnt das Reaktionsprodukt innerhalb einer Stunde gut kristallisiert sich abzuscheiden. Die ziemlich wechselnde Ausbeute beträgt 60—75 % der Theorie. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heissem Alkohol steigt der Schmelz-

punkt des Stoffes auf 125°. Er kristallisiert in kurzen Nadeln, löst sich leicht in Chloroform, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Aether.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, dass der Stoff bimolekular ist.

0,1036 g Substanz brachten in 10 g Naphthalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,205° hervor.

Berechnet: 358 Gefunden: 354.

0,1061 g Subst. gaben 0,2604 g CO_2 u. 0,0604 g H_2O.
0,1194 g Subst. gaben 0,2922 g CO_2 u. 0,0675 g H_2O.
0,0929 g Subst. gaben 0,2275 g CO_2 u. 0,0551 g H_2O.
0,1444 g Subst. gaben 0,1878 g $BaSO_4$.
0,0995 g Subst. gaben 0,1271 g $BaSO_4$.

Für die Formel:
C_{20} H_{22} S_2 O_2

	Berechnet:		Gefunden:		
C_{20} =	240,00	66,98%	66,93%	66,73%	66,79%.
H_{22} =	22,17	6,19%	6,37%	6,33%	6,64%.
S_2 =	64,12	17,89%	17,86%	17,54%	
O_2 =	32,00	8,94%			
	358,29	100,00			

Auch bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Ammoniumpolysulfid konnte Duplobenzylidenacetondisulfid erhalten werden.

In eine Lösung von 15 g Benzalaceton in 150 ccm Alkohol wurde Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, eine kleine Menge Schwefel zur Polysulfidbildung zugesetzt und 150 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol dazu gegeben. Dabei fiel sofort Duplobenzylidenacetondisulfid aus (5 g). Beim Stehenlassen der Lösung schied sich dagegen Duplobenzylidendithioacetonamin ab.

Nach dieser Darstellungsmethode wäre es möglich gewesen, dass der Stoff auch bei der Darstellung des Amins nach dem von Fromm und Höller angegebenen

Verfahren, wobei sich ja immer bei der längeren Dauer der Darstellung Polysulfid bildet, entsteht und so ebenfalls dem Rohprodukt beigemengt wäre. Es wurde deshalb versucht, den Stoff in dem nach diesem Verfahren gewonnenen Rohprodukt nachzuweisen.

20 g Rohprodukt wurden in alkoholischer, verdünnter Lösung durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in das salzsaure Salz verwandelt; dieses wurde abfiltriert und das Filtrat in Wasser gegossen. Dabei schied sich ausser einer kleinen Menge in Lösung gegangenen Chlorids nichts aus. Auch durch Extraktion des so gewonnenen salzsauren Salzes konnte der gesuchte Stoff nicht erhalten werden.

Einwirkung von Brom auf Duplobenzylidenacetondisulfid.

2,5 g Substanz wurden in Chloroformlösung bis zur bleibenden Rotbraunfärbung langsam mit Brom versetzt. Die auftretende Bromwasserstoffentwicklung zeigt, dass das Brom unter Substitution einwirkt. Das Lösungsmittel wurde verdunstet, wobei ein Oel zurückblieb, aus dem sich ein kristallisiertes Produkt nicht gewinnen liess.

Oxydation von Duplobenzylidenacetondisulfid.

Eine kleine Menge des Stoffes wurde in Eisessiglösung mit Wasserstoffsuperoxyd erhitzt und nach dem Abkühlen mit Wasser ausgefällt. Das ausgefallene Oel reagierte mit Phenylhydrazin und bildete ein kristallisiertes Phenylhydrazon, das sich als identisch mit Benzalacetonphenylhydrazon (F. P. 156°) erwies.

Reduktion des Duplobenzylidenacetondisulfids.

1 g Substanz wurde in alkoholischer Lösung mit 50 g $2\frac{1}{2}$%igem Natriumamalgam versetzt und bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung stehen gelassen.

Hierbei wurde der Schwefel des Duplobenzylidenacetondisulfids abgespalten. Aus dem Filtrat konnte nur eine kleine Menge Oel gewonnen werden, die für die Weiterverarbeitung zu gering war.

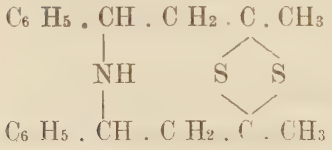
IV. Konstitution der Schwefelungsprodukte des Benzalacetons.

Es bestehen zwei Möglichkeiten, nach denen Schwefelwasserstoff auf Benzalaceton eingewirkt haben könnte:

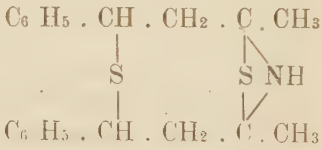
1. Die Carbonylgruppe ist unberührt geblieben und der Schwefelwasserstoff hat sich an die doppelte Bindung addiert oder
2. er hat mit der Carbonylgruppe selbst reagiert.

Dieses letztere ist sicher der Fall bei Duplobenzylidendithioacetonamin, da dieser Stoff keinen Sauerstoff mehr enthält. Die Zahl der möglichen Formeln ist natürlich bei ihm durch die Anwesenheit des Stickstoffs vergrössert. In Betracht zu ziehen sind folgende Formeln:

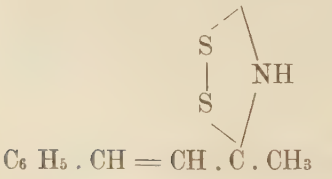
I.



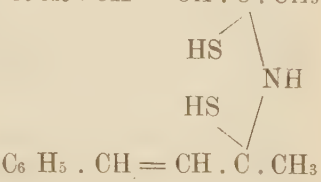
II.



III.

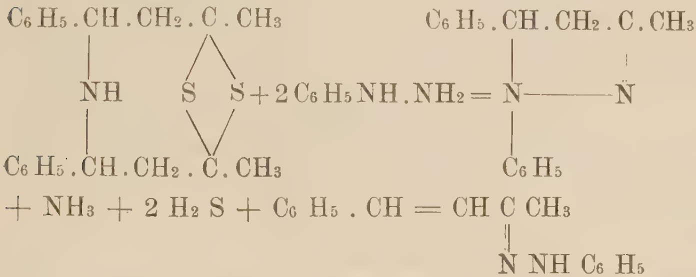


IV.



Nun gibt Duplobenzylidendithioacetonamin beim Kochen sowohl mit Säuren wie Alkalien leicht Benzalaceton. Diese Reaktion würde sich durch die Annahme

der Addition an die doppelte Bindung wie bei Formel I und II nur schwer erklären lassen. Weiter müsste man nach Formel II ein schwefelhaltiges, nach Formel I entweder ein Phenylhydrazon mit 5 Atomen Stickstoff oder aber 1—5 Phenyl - 3 - Methylpyrazolin erwarten nach der Gleichung:



In Lösung wirkt nun Phenylhydrazin auf den Stoff nicht ein, bei direktem Erhitzen mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel erhält man Benzalacetonphenylhydrazon (F. P. 156°), wenn man die Reaktion unterhalb 150° ausführt.

Duplobenzylidendithioacetonamin wurde mit einem geringen Ueberschuss von Phenylhydrazin versetzt und im Oelbad auf 140—150° erhitzt. Hierbei entweicht Schwefelwasserstoff und Ammoniak, und man erhält beim Abkühlen und Umkristallisieren des Reaktionsproduktes Benzalacetonphenylhydrazon (F. P. 156°).

0,1034 g Substanz gaben 0,3100 g CO_2 u. 0,0641 g H_2O.

Für die Formel:

$C_{16}H_{16}N_2$

	Berechnet:		Gefunden:
C_{16}	= 192,00	81,36 %	81,77 %
H_{16}	= 16,12	6,78 %	6,93 %
N_2	= 28,02	11,86 %	
		100,00	

Führt man die Reaktion bei einer Temperatur aus, welche 150° wesentlich übersteigt, so entsteht neben

Benzalacetonphenylhydrazon das bereits bekannte 1.5-Phenyl-3-methylpyrazolin vom F. P. 114°.

0,0950 g Subst. gaben 9,8 ccm N bei 17° u. 740 mm Druck.

Für die Formel:

$C_{16}H_{16}N_2$

Berechnet:	Gefunden:
11,86 % N	11,76 % N.

Die Entstehung des Pyrazolins kann aber für die Formel des Duplobenzylidendithioacetonamins nicht in Betracht gezogen werden, da dasselbe, wie erwähnt, erst bei höherer Temperatur entsteht und da Knorr gezeigt hat[1]), dass sich das Phenylhydrazon bei höherer Temperatur von selbst in das Pyrazolin umlagert.

Formel I und II stehen ausserdem nicht im Einklang mit der Tatsache, dass es gelingt, Duplobenzylidendithioacetonamin zwar nicht zu dem durch Formel III dargestellten Disulfid, sondern zum stickstofffreien Duplobenzylidenacetondisulfid zu oxydieren, das seiner Entstehung aus Polysulfid nach als Disulfid betrachtet werden muss. Der Stoff enthält darnach Sulfhydrylgruppen, die in Formel I und II nicht vorgesehen sind. Duplobenzylidendithioacetonamin löst sich zwar nicht in Alkalien, doch dürfte diese Tatsache in dem Einfluss der basischen Iminogruppe einerseits, anderseits dadurch, dass der Stoff durch Alkalien unter Schwefelwasserstoffabspaltung zerstört wird, ihre Erklärung finden.

Oxydation des Duplobenzylidendithioacetonamins.

a) Mittelst Wasserstoffsuperoxyd.

Man gibt zu der alkoholischen, mit wenig Eisessig angesäuerten Suspension des Duplobenzylidendithioacetonamins einen Ueberschuss von 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd und lässt bei Zimmertemperatur über Nacht stehen. Dabei geht der ungelöste Teil in Lösung, und

[1]) Knorr, B. 20, 1100.

es scheiden sich in Alkohol unlösliche Kristalle von Ammoniumsulfat ab. Die Lösung wird mit Wasser gefällt, der ausfallende, zum Teil ölige Niederschlag absitzen gelassen und dekantiert. Durch Uebergiessen mit kaltem Aether gelingt es leicht, das Oel in Lösung zu bringen, während der kristallisierte Teil des Niederschlages ungelöst zurückbleibt. Dieser Teil wird dann aus Alkohol öfters umkristallisiert. Dabei steigt der Schmelzpunkt auf 125°.

0,0868 g Subst. gaben 0,2132 g CO_2 u. 0,0493 g H_2O.
0,0764 g Subst. gaben 0,1870 g CO_2 u. 0,0439 g H_2O.
0,1228 g Subst. gaben 0,1634 g $BaSO_4$.

Für die Formel:
$C_{20}\ H_{22}\ S_2\ O_2$

	Berechnet:		Gefunden:	
C_{20} =	240,00	66,98 %	66,99 %	66,75 %
H_{22} =	32,17	6,19 %	6,36 %	6,43 %
S_2 =	64,12	17,89 %	18,26 %	
O_2 =	32,00	8,94 %		
	358,29	100,00		

Nach Art der Ausführung dieses Versuches hätte diese Reaktion wohl eine Hydrolyse sein können, nur eingeleitet oder beschleunigt durch die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd. Es wurden deshalb Versuche gemacht, eine Hydrolyse ohne Wasserstoffsuperoxd herbeizuführen.

Versuch, das Amin zu verseifen.

1. Einige Gramme Duplobenzylidendithioacetonamin wurden in Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht und Ausfällen mit Wasser erhielt man ein Gemisch von Duplobenzylidendithioacetonaminsulfat (F. P. 197°) und Ausgangsmaterial, charakterisiert durch Umwandlung in das salzsaure Salz (F. P. 238°).

2. Das Amin wurde in Alkohol gelöst, mit einer zur völligen Verwandlung in das Sulfat unzureichenden Menge Schwefelsäure versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das resultierende Produkt war dasselbe wie beim vorigen Versuch.

3. 2 g Amin wurden mit der zur Neutralisierung eines Mols Ammoniak berechneten Menge Essigsäure in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler eine Stunde gekocht. Das beim Abkühlen und Versetzen mit Wasser erhaltene Produkt erwies sich als Ausgangsmaterial.

4. Eine kleine Menge Amin wurde in Eisessiglösung mit einer Spur von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und über Nacht stehen gelassen. Beim Ausfällen mit Wasser kristallisierte das unveränderte Amin wieder aus.

5. Eine kleine Menge Amin wurde mit Natronlauge geschüttelt und einige Stunden stehen gelassen. Auch hierbei konnte eine Einwirkung nicht konstatiert werden.

Das negative Ergebnis der Verseifungsversuche zeigt, dass die Ueberführung wirklich eine Oxydation ist und schliesst damit die Formel III aus. Leichter lässt sich die Oxydation mit Jod ausführen.

b) Oxydation mit Jod.

Man lässt zu der alkoholischen Suspension des Duplobenzylidendithioacetonamins aus einer Bürette $^1/_{10}$ normale alkoholische Jodlösung fliessen, bis die Lösung, die anfangs sofort entfärbt wird, dauernd die braune Farbe behält. Man giesst dann in Wasser und behandelt den entstehenden Niederschlag wie bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

0,1140 g Subst. gaben 0,2805 g CO_2 u. 0,0595 g H_2O.

Auf die Formel:

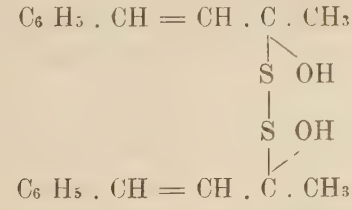
$C_{20}\ H_{22}\ S_2\ O_2$

	Berechnet:		Gefunden:
C_{20} =	240,00	66,98 %	67,09 %
H_{22} =	22,17	6,19 %	5,84 %
S_2 =	64,12	17,89 %	
O_2 =	32,00	8,94 %	
	358,29	100,00	

Die Analyse zeigt, dass das Produkt mit dem mittelst Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen identisch ist.

Löst man das Amin in Aether und gibt hierzu die Jodlösung, so erhält man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und Auswaschen mit Aether und Alkohol neben Duplobenzylidenacetondisulfid einen unlöslichen, jodhaltigen Stoff, der bei 248° schmilzt und mit dem mittelst Jodwasserstoff dargestellten jodwasserstoffsauren Salz des Amins identisch ist.

Für Duplobenzylidendithioacetonamin kommt also nur noch die Formel IV in Betracht. Das durch Oxydation daraus entstehende Duplobenzylidenacetondisulfid muss darnach die Konstitution:



besitzen, womit sein Verhalten im Einklang steht. Es gibt beim Kochen mit Alkalien Benzalaceton, mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung Benzalacetonphenylhydrazon.

2 g Duplobenzylidenacetondisulfid wurden in alkoholischer, mit Eisessig angesäuerter Lösung mit der aequivalenten Menge Phenylhydrazin gekocht bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Nach dem Erkalten wurde aus der Lösung Benzalacetonphenylhydrazon (F. P. 156°) gewonnen.

0,1010 g Subst. gaben 10,7 ccm N bei 20° u. 739 mm Druck.

Für die Formel:

$C_{16}H_{16}N_2$

Berechnet:	Gefunden:
11,86 % N	11,73 %

Dagegen ist es auf keine Weise gelungen, die nach der Formel vorhandenen Hydroxylgruppen nachzuweisen.

Versuch, den Stoff zu benzoylieren.

Eine kleine Menge Substanz wurde mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt und zuletzt schwach erwärmt. Die beim Abkühlen erhaltenen Kristalle werden abfiltriert. Schmelzpunkt und Kristallform zeigten, dass unveränderte Substanz vorlag.

Versuch, ein Acetylderivat darzustellen.

Eine kleine Menge Substanz wurde in einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gelöst und erwärmt. Nach dem Zersetzen des Anhydrids kristallisierte der Stoff wieder aus, ohne seinen Schmelzpunkt geändert zu haben.

2 g Substanz wurden in absolutem Aether suspendiert und mit Natrium einige Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es erfolgte hierbei keine Wasserstoffentwicklung. Nach dem Verdunsten des Aethers und Kochen mit Essigsäureanhydrid zeigten sich Schmelzpunkt und Eigenschaften der Substanz unverändert.

Ueberführung des Duplobenzylidenacetondisulfids in das Duplobenzylidenacetonmonosulfid.

Duplobenzylidenacetondisulfid und Duplobenzylidenacetonmonosulfid stehen in naher Beziehung zu einander, denn es gelingt leicht, das Duplobenzylidenacetondisulfid in das Monosulfid überzuführen.

3 g Duplobenzylidenacetondisulfid wurden mit Alkohol angefeuchtet, mit doppeltnormaler Natronlauge geschüttelt

und einige Stunden stehen gelassen. Hierbei färbte sich die Natronlauge unter Polysulfidbildung gelb. Die Substanz wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war von 125° auf 186° gestiegen. 0,1106 g Subst. gaben 0,2968 g CO_2 u. 0,0720 g H_2O.

Für die Formel:

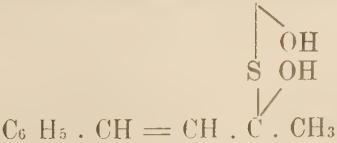
$C_{20}\ H_{22}\ SO_2$

	Berechnet:		Gefunden:
C_{20}	= 240,00	73,56 %	73,19 %
H_{22}	= 22,17	6,79 %	7,28 %
S	= 32,06	9,83 %	
O_2	= 32,00	9,82 %	
	326,23	100,00	

Duplobenzylidenacetonmonosulfid verhält sich ganz dem analog Duplobenzylidenacetondisulfid. Es gibt ebenfalls beim Kochen mit Alkalien Benzalaceton, mit Phenylhydrazin Benzalacetonphenylhydrazon.

3 g Duplobenzylidenacetonmonosulfid wurden mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel erhitzt. Hierbei entweicht Schwefelwasserstoff, und man erhält aus dem Reaktionsprodukt nach dem Umkristallisieren Benzalacetonphenylhydrazon (F. P. 156°).

Es kommt also dem Duplobenzylidenacetonmonosulfid die Struktur zu:



Versuche, die in genau der gleichen Weise wie mit Duplobenzylidenacetondisulfid ausgeführt wurden, um die Hydroxylgruppen nachzuweisen, sind ebenso ergebnislos verlaufen.

Auch das Duplobenzylidenacetonsulfoxyd gibt bei der Destillation mit Alkalien Benzalaceton.

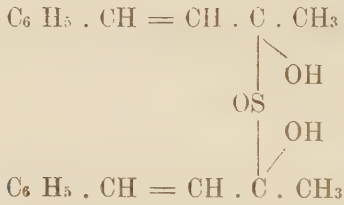
10 g Duplobenzylidenacetonsulfoxyd wurden mit Natronlauge destilliert; das erhaltene wässerige Destillat wurde ausgeäthert, der Aether verdunstet und das so gewonnene Oel mit Phenylhydrazin in Reaktion gebracht. Man erhielt dabei Benzalacetonphenylhydrazon (F. P. 156°). 0,0584 g Subst. gaben 6,0 ccm N bei 19,5° u. 752 mm Druck.

Für die Formel:

$C_{16}H_{16}N_2$

Berechnet:	Gefunden:
11,86 % N.	11,61 % N.

Dieses Resultat beweist, dass auch im Duplobenzylidenacetonsulfoxyd die Struktur des Benzalacetons unverändert geblieben ist und der Sauerstoff also an den Schwefel getreten ist. Dem Stoff kommt darnach die Formel zu:



Die folgende Tabelle möge die Uebersicht über die bei der Schwefelung des Benzalacetons erhaltenen Produkte und über ihre Beziehungen zu einander erleichtern.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg (naturwissenschaftlich-mathematische Abteilung) ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. E. Fromm an dieser Stelle für die überaus liebenswürdige Unterstützung während meiner Arbeit den verbindlichsten Dank auszusprechen.